

Aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais na fabricação de vidros

Michelle Pereira Babisk¹; José Carlos da Rocha; Luís Henrique Leme Louro; Marcelo Henrique Prado da Silva

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos vidros tipo sodo-cálcicos utilizando resíduos de rochas ornamentais. Misturas contendo diferentes porcentagens de resíduos, areia e carbonatos (cálcio e sódio) foram homogeneizadas e fundidas em diferentes temperaturas. Foi conseguida a total vitrificação das composições que, devido à presença de óxido de ferro, apresentam coloração verde. Os vidros foram caracterizados quanto à densidade, composição de fases cristalinas e dureza, visando avaliar o seu emprego industrialmente. As propriedades desses vidros foram comparadas com as de vidros comerciais. Os resultados mostraram que os resíduos de rochas ornamentais podem ser utilizados como matéria prima na fabricação de vidros.

INTRODUÇÃO

A produção e o consumo de rochas ornamentais vêm aumentando expressivamente ao longo dos últimos anos no mundo e o Brasil situa-se entre os maiores produtores mundiais, sendo o estado do Espírito Santo responsável pela metade da produção total do País. O setor movimenta cerca de US\$ 2,1 bilhões/ano, incluindo-se a comercialização nos mercados interno e externo e as transações com máquinas, equipamentos, insumos, materiais de consumo e serviços, gerando cerca de 105 mil empregos diretos em aproximadamente 10.000 empresas (Ab

A importância do setor para a economia nacional é indiscutível, mas, como toda atividade mineradora, tem grande potencial de causar impactos ambientais indesejáveis. No caso da produção de rochas ornamentais, entre outras etapas, faz-se a serragem de blocos para transformá-los em chapas ou placas semi-acabadas. Nesta fase, gera-se quantidades expressivas de resíduos (Calmon e Silva, 2006).

Em algumas empresas, realizam-se processos de separação de fases, onde os resíduos, na forma de lama, são prensados para retirar o excesso de água. Mas evidências revelam que, na quase a totalidade dos casos, as empresas lançam estas lamas em tanques de acúmulo diretamente no solo.

Sem recirculação, parte do líquido evapora ou se infiltra no solo, enquanto a outra parte permanece como umidade nos resíduos acumulados, sem nenhuma previsão de utilização ou reuso. Estima-se que 3 mil toneladas de efluentes sejam lançados por dia no meio ambiente (P

Comercialmente, as rochas ornamentais subdividem-se em dois grandes grupos: granitos e mármore. O granito é uma rocha ígnea, constituído, principalmente por associações variáveis de feldspatos, quartzo e micas, respondendo o quartzo pela maior concentração percentual na

¹ Física, MSc. Centro de Tecnologia Mineral. E-mail: mbabisk@cetem.gov.br

formação da rocha granítica, o qual apresenta uma estrutura de sílica cristalizada (SiO_2) (Andrade, 2006).

O mármore é uma rocha metamórfica predominantemente constituída de minerais carbonáticos: calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$), além de constituintes em menores quantidades denominados de impurezas (ex: quartzo, micas, etc.). Sua composição mineralógica depende da composição química dos sedimentos (Abirochas).

As composições dos resíduos dependem da serraria em que foram gerados, tanto pela composição da rocha beneficiada, se granitos ou mármore, ou ainda granitos juntamente com mármore, e do processo utilizado na serragem, se teares diamantados ou tradicionais, no qual o resíduo conterá maiores teores de ferro e cal.

Resíduos contaminados com expressivas quantidades de óxido de ferro, pelo uso de granalha (mini esferas de aço ou ferro fundido) como elemento auxiliar no corte das rochas ornamentais, são mais complicados de serem utilizados para desenvolvimento de novos produtos via reciclagem. Para a utilização desse tipo de resíduo para aplicações convencionais, uma possibilidade é a da retirada do ferro do resíduo por meios químicos, o que esbarra no custo, que, na prática torna-se inviável essa alternativa. Portanto necessita-se buscar uma saída tecnológica inovadora, simples, que agregue valor e que viabilize, de forma competitiva, o uso desse tipo de resíduo em aplicações industriais, na forma como eles se encontram em decorrência do processo produtivo.

Sobre a utilização desses resíduos, vários trabalhos já foram realizados e há várias alternativas em estudo, sendo algumas delas já incorporadas a novos produtos e processos, como por exemplo, emprego em produtos para a construção civil (tijolos a base de cimento), em composições de cerâmica vermelha (telhas e tijolos), em artefatos de borracha (sem uso estrutural) e na formulação de argamassas industriais, dentre outros (Menezes et al, 2002; Mello, 2006; Pontes e Vidal, 2005; Moreira et al, 2003; Gonçalves, 2000; Carvalho et al, 2006).

Este trabalho tem como objetivo desenvolver vidros sodo-cálcicos através do aproveitamento dos resíduos produzidos no beneficiamento de rochas ornamentais, mediante ajuste de composição, caracterizar os vidros obtidos e comparar suas propriedades com as de vidros comerciais.

A alternativa tecnológica da produção de vidros a partir do uso de resíduos de rochas ornamentais, especialmente aqueles contaminados com óxido de ferro, abre uma interessante possibilidade de destinação ao resíduo, agregando valor ao mesmo e minimizando o impacto ambiental. Como consequência, adotando-se industrialmente essa alternativa tecnológica, tem-se também uma diminuição na utilização de areia, outra atividade de extração mineral que apresenta impacto desfavorável ao meio ambiente

MATERIAIS E MÉTODOS

Os resíduos utilizados neste trabalho foram coletados em indústrias beneficiadoras de rochas ornamentais (serrarias) da cidade de Cachoeiro de Itapemirim - Espírito Santo. Foram escolhidas duas empresas para recolher os resíduos utilizados, uma que processa majoritariamente granitos em teares tradicionais (emprego de granalha), na qual foram coletados os resíduos silicáticos, úmidos, diretamente da pilha de descarte de um filtro-prensa, e outra, que processa somente mármore, em teares diamantados, na qual foram coletados os resíduos carbonáticos, em um poço localizado na empresa. A areia utilizada como fonte auxiliar de sílica (SiO_2) foi coletada em um areal situado no mesmo município.

Para a adição dos óxidos modificadores de rede foram utilizados carbonato de sódio (Na_2CO_3) P.A. e carbonato de cálcio (CaCO_3) P.A..

Inicialmente foi feita a moagem da areia em um moinho de bolas por 2 horas, de forma a torná-la compatível com o tamanho das partículas dos resíduos, favorecendo assim uma adequada homogeneidade da mistura dos reagentes.

Os resíduos de granito e de mármore foram separadamente secos em estufa à 100°C por 24 horas e desagregados com gral e pistilo.

A caracterização dos resíduos e da areia após moagem foi realizada através de análise de tamanho e distribuição de tamanhos de partículas em um analisador a laser da marca CILAS, modelo 1064, em ambiente aquoso no pH 10, utilizando pirofosfato de sódio como dispersante, análise de fases cristalinas por difração de raios-x pelo método do pó, com fonte de radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$, em um difratômetro da marca Philips, modelo X'pert Pro, voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA, e análise química por fluorescência de raios-x em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, marca Philips, Modelo PW 2400, empregando-se como método de preparação das amostras, pastilhas fundidas com fluxo (tetra/metaborato de lítio).

Foram investigadas quatro composições de vidros. As composições dos resíduos foram ajustadas com adições de areia (sílica) e carbonatos (sódio e cálcio), de modo a se obter composições que se aproximassem àquelas do vidro comum, porém com maior e menor teor de óxidos modificadores para se avaliar a influência da adição desses óxidos nas propriedades dos vidros.

Três das quatro composições foram preparadas a partir do resíduo de granitos, enriquecidas com sílica (SiO_2) na forma de areia e contendo quantidades intermediárias de óxidos de sódio e cálcio, e uma quarta composição foi preparada contendo resíduos de mármore e de granitos, com adições de areia e carbonato de sódio. Cada composição foi homogeneizada por 30 minutos em um moinho tipo turbula antes da fusão.

As composições foram aquecidas ao ar, em cadinho de platina, em um forno de câmara a temperaturas de 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C e 1200°C com taxa de aquecimento de 5°C/min por 60 minutos, para se avaliar visualmente, empregando um microscópio estereoscópico, a temperatura aproximada de fusão de cada mistura.

Para garantir a homogeneidade e simular o processo usualmente utilizado industrialmente, com exceção do tempo, as misturas foram aquecidas a 1500°C por 2 horas.

Como referência para fins de comparação das propriedades, amostras de vidros comerciais, de embalagem de bebidas (VB) e de utilização em construção civil (VJ), foram utilizadas.

Para se analisar o comportamento das misturas durante a decomposição dos carbonatos, foram realizadas análises ao ar em um analisador térmico TA Instruments, modelo SDT 2960, DTA-TGA, em cadinhos de alumina, com massa das amostras de 30 ± 5 mg, com faixa de temperatura entre 28 e 1200°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.

Os vidros obtidos e os comerciais foram caracterizados quanto à densidade pelo método de Arquimedes, análise de fases cristalinas por difração de raios-x, a fim de se detectar a presença de fases cristalinas nos vidros, pelo método do pó, com fonte de radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$, em um difratômetro da marca Philips, modelo X'pert Pro, voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA e dureza utilizando indentação Vickers, em um microdurômetro digital marca BUEHLER, modelo Micromet 2003, com carga de 300g.

As nomenclaturas dos vidros corresponderam às misturas das quais foram originados, como p[] [] [] [] [] or responde a Mistura 1. []

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pelo resultado obtido da distribuição de tamanho de partículas da areia vimos que a moagem por duas horas foi suficiente para reduzir o tamanho das partículas a menos que $100\ \mu\text{m}$, garantindo assim a homogeneidade da mistura de matérias primas.

As curvas obtidas nos resultados da distribuição de tamanho de partículas dos resíduos de granito e de mármore, apresentadas nas Figuras 1 e 2, se mostraram similares, e como esperado também com partículas menores que $100\ \mu\text{m}$. Esta similaridade é um indicativo de que a distribuição de tamanho de partículas destes resíduos, gerados no processo de serragem dos blocos em teares, é homogênea. Enfatizando ainda que os resíduos utilizados neste trabalho sejam de diferentes tipos de rochas e beneficiados em serrarias diferentes, as quais utilizam diferentes teares em seus processos de serragem.

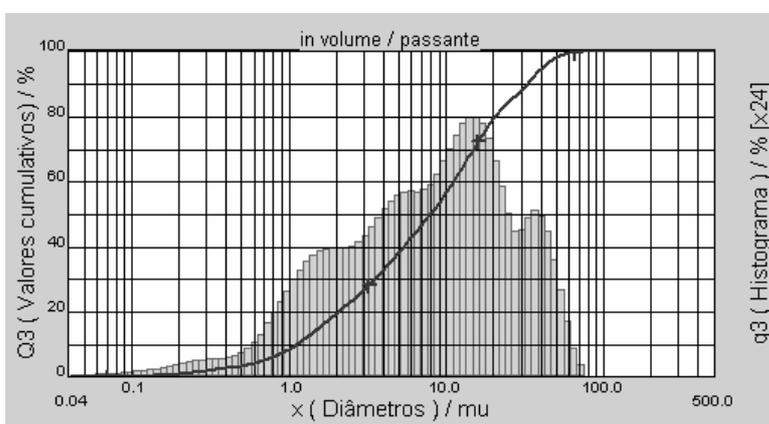


Figura 1 - Distribuição de tamanho de partícula do resíduo de granito.

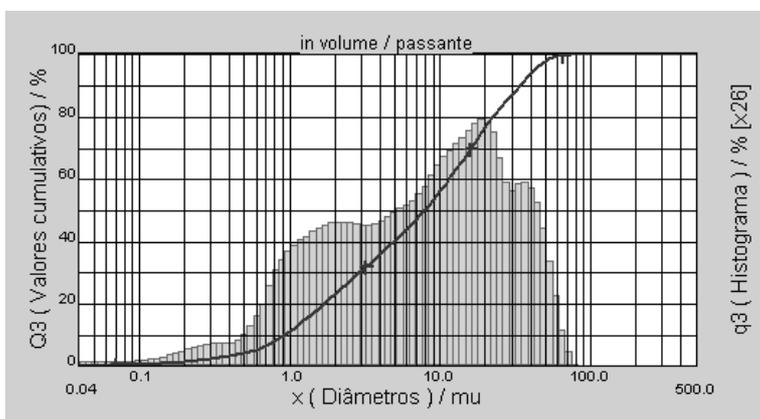


Figura 2 - Distribuição de tamanho de partícula do resíduo de mármore.

Nas análises de fluorescência de raios-x foram identificadas as composições químicas das matérias-primas, em % peso, mostradas na Tabela 1, e na difração de raios-x a composição mineralógica, identificando assim a estrutura dos compostos encontrados na análise química, apresentadas nos difratogramas a seguir.

Tabela 1 - Composição química das matérias-primas (% em peso).

Componentes	Resíduo de Granito	Resíduo de Mármore	Areia
SiO ₂	71.18	1,97	98.63
Al ₂ O ₃	13.56	-	-
Na ₂ O	3.05	-	-
CaO	2.96	37,09	-
MgO	-	16,56	-
K ₂ O	4.34	-	-
Fe ₂ O ₃	4.21	0,09	0,45
P ₂ O ₅	0.21	-	-
TiO ₂	-	-	0.57
ZrO ₂	-	-	0.33
P.F.	-	43.55	-

A análise química da areia e do resíduo de granitos revela que o SiO₂, óxido formador da rede vítrea, é o componente majoritário, porém no resíduo quantidades relevantes de CaO, K₂O e Na₂O, óxidos modificadores de rede e Al₂O₃, óxido intermediário, são encontrados. Como esperado, pelo fato do beneficiamento deste resíduo ter sido realizado em tear tradicional, teores razoáveis de Fe₂O₃ foram identificados. Neste trabalho, este óxido desempenhou papel fundamental, pois atuou como colorante na formulação de vidro.

O resíduo de mármore, como esperado exibe características essencialmente típicas de rochas carbonáticas, sendo composto predominantemente de MgO e CaO, e elevado valor de perda ao fogo, fruto da decomposição térmica dos carbonatos durante a análise química.

Nos difratogramas (Figura 3), a fase cristalina predominante na areia é a do quartzo, do resíduo de granito, verificam-se os picos característicos das fases cristalinas referentes à sílica, silicatos de cálcio, potássio, alumínio e sódio, e ainda indícios de magnetita e no resíduo de mármore, observa-se que os picos cristalinos predominantes são da calcita e da dolomita.

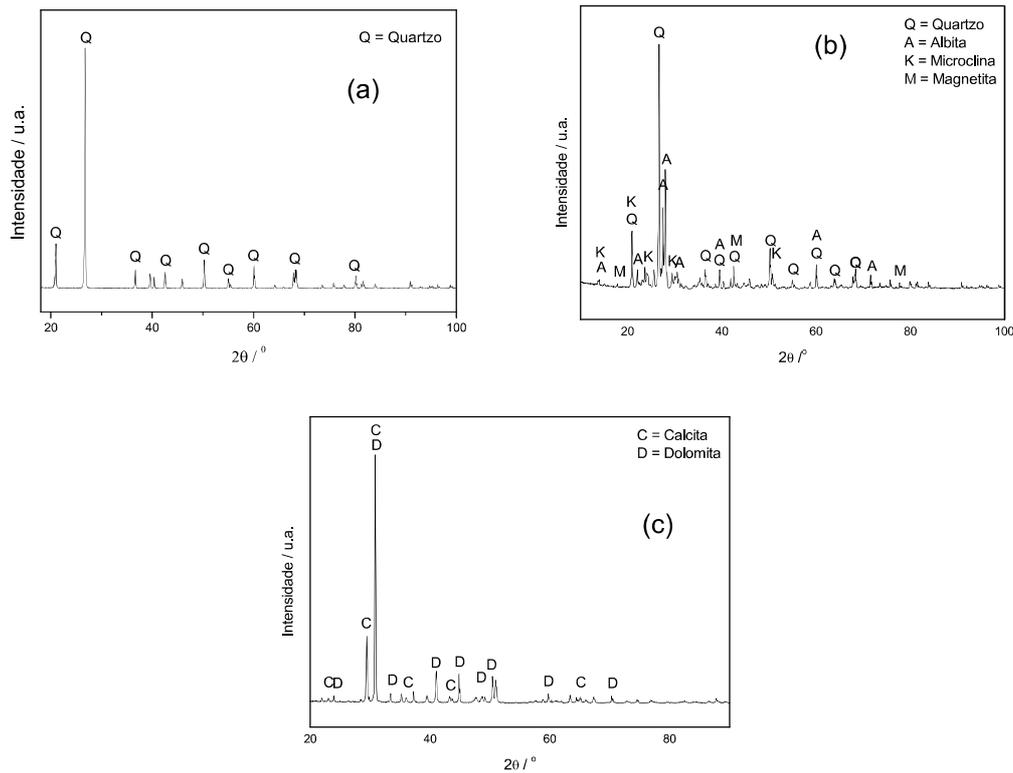


Figura 3 - Difratoqramas: a) areia, b) resíduo de granito e c) resíduo de mármore.

Na fusão a mistura 1 começou a fundir em 1050°C e a 1150°C fundiu totalmente. As misturas 2, 3 e 4 começaram a fundir em 1000°C e fundiram totalmente a 1050°C . Como esperado as que continham maiores quantidades de óxidos modificadores (principalmente óxido de sódio) fundiram a temperaturas mais baixas.

Quando as misturas foram aquecidas até 1500°C , com objetivo de simular o mais próximo possível as condições industriais, como resultado obteve-se vidros com cores homogêneas, mostrados na Figura 4. Foi possível eliminar a maior parte das pequenas bolhas, que coalesceram. Nenhum vidro continha bolhas aprisionadas em sua espessura, apenas nas interfaces com o cadinho.

O processo de produção de vidro em laboratório, empregando-se forno de câmara, onde o aquecimento da mistura se dá pelas laterais e superfície do cadinho, sem nenhuma movimentação da massa, não é apropriado industrialmente, pois contribui para que as bolhas fiquem aprisionadas no vidro, preferencialmente aderidas ao fund

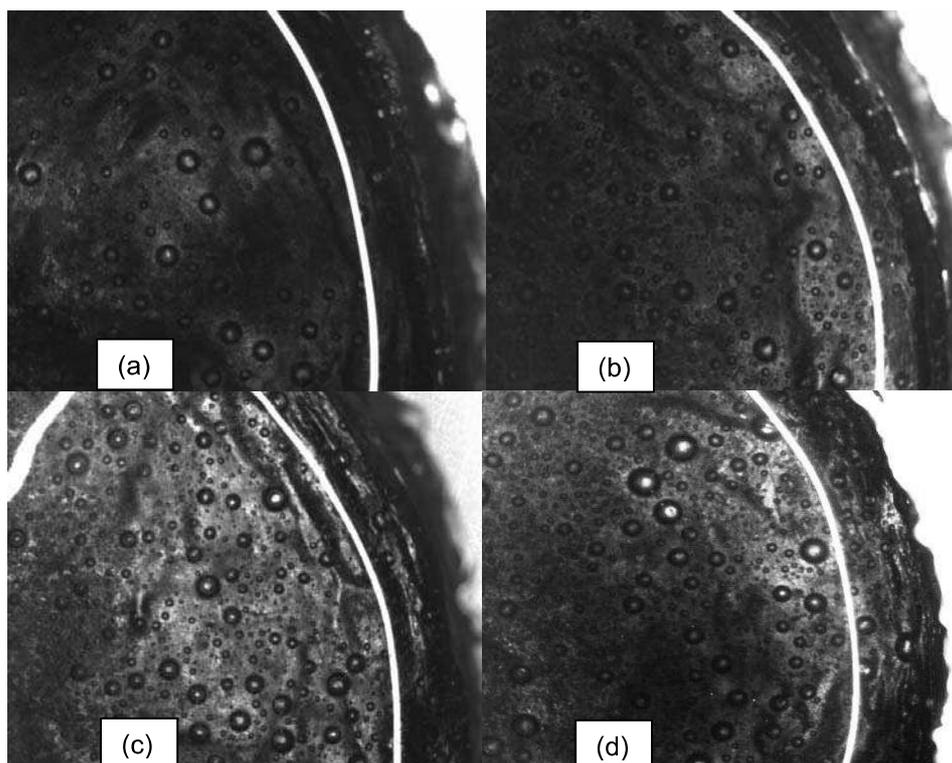


Figura 4 - Imagens obtidas por microscopia estereoscópica dos vidros com aumento de 7X. (a) Vidro 1, (b) Vidro 2, (c) Vidro 3 e (d) Vidro 4.

As curvas obtidas por meio do ensaio termogravimétrico analisaram o comportamento das misturas durante a decomposição térmica. A seguir encontram-se as curvas das misturas preparadas para os vidros 1, 2, 3 e 4 (Figura 5).

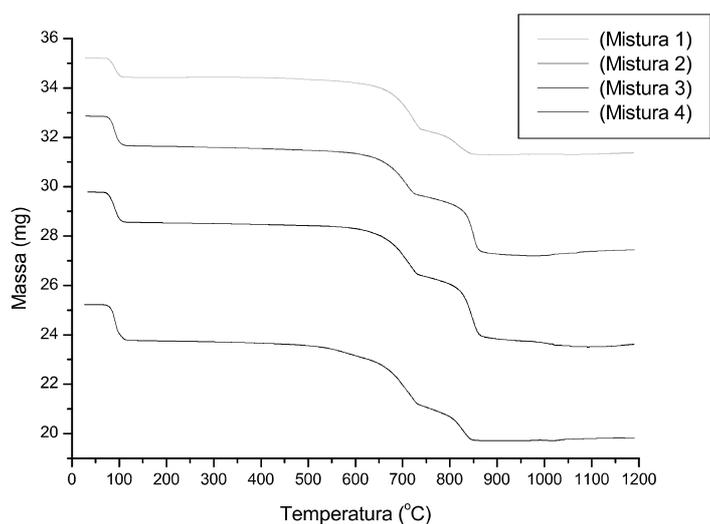


Figura 5 - Curvas termogravimétricas das misturas dos vidros.

As misturas começaram a perder massa em 100°C, correspondente a perda da água. As etapas da decomposição dos carbonatos para as misturas 1, 2 e 3 começam em aproximadamente 600°C, faixa correspondente a decomposição do carbonato de cálcio e logo após ocorre a decomposição do carbonato de sódio, em torno de 850°C.

Devido a presença do resíduo de mármore, que possui dolomita em sua composição, a etapa da decomposição dos carbonatos para a mistura 4 começa em aproximadamente 480°C, faixa de decomposição correspondente ao carbonato de magnésio, seguida pela decomposição do carbonato de cálcio e sódio.

As análises de difração de raios-x realizadas em todos os vidros produzidos e nos vidros comerciais não identificaram a presença de nenhuma fase cristalina. Os difratogramas (Figura 6) mostram os vidros completamente amorfos.

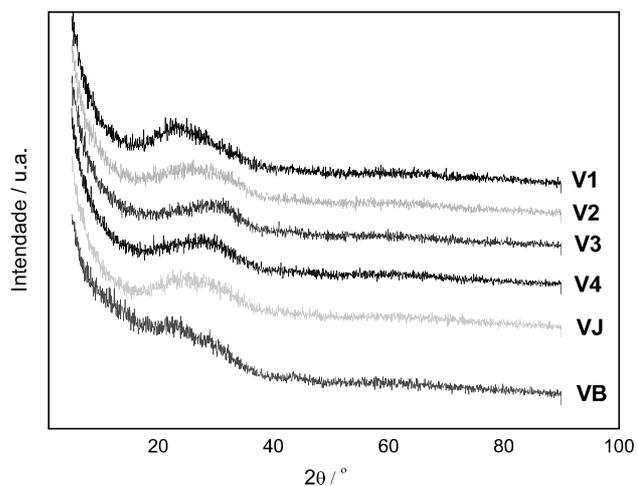


Figura 6 - Difratogramas dos vidros produzidos e comerciais (V1 - Vidro da composição 1, V2 - Vidro da composição 2, V3 - Vidro da composição 3, V4 - Vidro da composição 4, VJ - Vidro comercial “de janela” e VB - vidro comercial de embalagem de bebida).

Todos os valores de densidades medidos são compatíveis com o citado na literatura (Tabela 2). Devido à presença dos óxidos modificadores de rede, os vidros sodo-cálcicos têm densidade nominal de 2,5 g/cm³.

Os resultados dos valores das durezas (Tabela 2), tanto dos vidros produzidos quanto dos comerciais, apresentaram-se uniformes, não variando drasticamente, como previsto para vidros silicáticos (Shelby et al, 2000).

O vidro 4 foi a única exceção dos vidros produzidos, apresentando maior dureza, ele é o único vidro produzido que possui o íon de magnésio em sua rede, devido à incorporação do resíduo de mármore em sua composição, esse comportamento pode estar ligado ao maior empacotamento da rede proporcionado pela incorporação do magnésio à composição.

Tabela 2 - Resultados das análises.

Vidros	Densidade (g/cm ³)	Dureza (GPa)
V 1	2,47	4,8
V 2	2,53	4,8
V 3	2,53	4,8
V 4	2,55	5,7
VB	2,39	4,7
VJ	2,47	4,9

CONCLUSÕES

Este trabalho alcançou seu objetivo de desenvolver vidros sodo-cálcicos através do aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais silicáticas e carbonáticas produzidos no beneficiamento das rochas ornamentais. As composições preparadas resultaram em vidros completamente amorfos.

Os vidros produzidos apresentaram propriedades típicas de vidros sodo-cálcicos, e similares as dos vidros comerciais comparados.

Utilizando os resíduos de rochas ornamentais como matéria-prima na fabricação de vidros, contribui-se ambientalmente em dois fatores, encontrando destinação aos resíduos que poluem ao serem lançados diretamente na natureza e diminuindo a extração mineral de areia.

REFERÊNCIAS

- ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. Disponível em: WWW.abirochas.com.br (capturado em 01 nov. 2008)
- ANDRADE, Marcelo Corrêa. **Caracterização e aproveitamento de feldspato contido em finos de pedreiras de granito**. Dissertação (Mestrado em Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.
- CALMON, J. L.; Silva, S. A. C.. **Mármore e Granito no Espírito Santo: problemas ambientais e soluções**. In: Domingues, A. F.; Boson, P. H. G.; Alípaz, S.. A gestão de recursos hídricos e a mineração. Brasília: Agência Nacional de Águas – ANA, Instituto Brasileiro de Mineração - IBRAM, 2006. pág. 199 a 231. Disponível em: www.ana.gov.br, (capturado em 12 jan. 2009).
- CARVALHO, E. A. ; Campos, A. R. ; Peiter, C. C. ; Rocha, J. C.. **Aproveitamentos dos resíduos finos das serrarias de Santo Antônio de Pádua**. III SRON – Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, Recife, PE, 2002.
- GONÇALVES, Jardel Pereira. **Utilização do resíduo de corte de granito (RCG) como adição para produção de concretos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2000.
- MELLO, Roberta Monteiro. **Utilização do resíduo proveniente do acabamento e manufatura de mármore e granitos como matéria-prima em cerâmica vermelha**. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Aplicações Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2006.

- MENEZES, R. R. ; Ferreira, H. S. ; Neves G. de A. ; Ferreira, H. C.. **Uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas**. Cerâmica, vol 48, nº 306, 2002.
- MOREIRA, J. M. S. ; Freire, M. N. ; Holanda, J. N. F.. **Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha**. Cerâmica 49 (2003), 262-267.
- PONTES, I. F. ; Vidal, F. W. H.. **Valorização de resíduos de serrarias de mármore e granito e sua aplicação na construção civil**. V Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, Recife, novembro, 2005, pág. 117.
- PREZOTTI, J. C. S.. **Resultados de monitoramentos de estações de tratamento de efluentes líquidos de indústrias de beneficiamento de mármore e granito, implantadas no município de Cachoeiro de Itapemirim**. In: Sesma – Seminário Estadual sobre Saneamento e Meio Ambiente, FAESA, 5., Vitória, 2003
- SHELBY, J. E. ; Lacourse, W. C. ; Clare, A. G.. **Ceramics and Glasses**. New York State College of Ceramics, Alfred University. In: Engineered materials Handbook. Engineering properties of oxide glasses and other inorganic glasses, vol 4, 2000. pág 845 a 857.